

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-265795

(43)Date of publication of application : 06.10.1998

(51)Int.Cl.

C11C 3/02

C11B 3/02

C11B 7/00

C11C 3/06

(21)Application number : 09-089909

(71)Applicant : NIPPON SUISAN KAISHA LTD

(22)Date of filing : 26.03.1997

(72)Inventor : YAMANE TSUNEO
IWASAKI YUGO
ROKUSANA ROSHU
DOISAKI SHINJI
SHIMIZU NOBUHISA

(54) HIGHLY UNSATURATED FATTY ACID-CONTAINING FAT OR OIL COMPOSITION INCREASED IN ITS HYDRATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oil and fat that contains high-degree unsaturated fatty acids in high concentration and also has high hydrophilicity.

SOLUTION: In this fat and oil composition, the sum of partial glycerides (mean monoglycerides and diglycerides) originating from high-purity raw materials is more than the amount of the triglycerides. In a preferred embodiment, a high-purity and high-degree unsaturated fatty acid or its alcohol ester is allowed to react with an excessive amount of glycerol in the presence of lipase under a reduced pressure condition to prepare a glyceride mixture in which the total of partial glycerides is more than that of the triglycerides.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-265795

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl.⁶
C 1 1 C 3/02
C 1 1 B 3/02
7/00
C 1 1 C 3/06

識別記号

F I
C 1 1 C 3/02
C 1 1 B 3/02
7/00
C 1 1 C 3/06

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-89909

(22) 出願日 平成9年(1997)3月26日

特許法第30条第1項適用申請有り 1997年3月31日~4月4日 日本農芸化学会主催の「日本農芸化学会 1997年度大会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000004189

日本水産株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番2号

(72) 発明者 山根 恒夫

愛知県名古屋市中千種区若水3丁目22-1

(72) 発明者 岩崎 雄吾

愛知県名古屋市中千種区桜ヶ丘225 ライフ
ステージ桜ヶ丘1H

(72) 発明者 ロクサナ・ロシュ

愛知県名古屋市中昭和区前山2-39-1-
206

(74) 代理人 弁理士 須藤 阿佐子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水和性を高めた高度不飽和脂肪酸含有油脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 高度不飽和脂肪酸を高濃度に含有し、なおかつ水に対する親和性を有する油脂を提供すること。

【解決手段】 高純度原料由来の、部分グリセリド（モノグリセリドおよびジグリセリド）の合計がトリグリセリドより多いグリセリド組成をもつことを特徴とする水和性を高めた高度不飽和脂肪酸含有油脂組成物。好ましくはリパーゼの存在下、減圧条件において高純度の高度不飽和脂肪酸あるいはそのアルコールエステルと過剰量のグリセリンとを反応させることによって生成した、部分グリセリドの合計がトリグリセリドより多いグリセリド組成をもつことを特徴とする水和性を高めた高度不飽和脂肪酸含有油脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高純度原料由来の、部分グリセリド（モノグリセリドおよびジグリセリド）の合計がトリグリセリドより多いグリセリド組成をもつことを特徴とする水和性を高めた高度不飽和脂肪酸含有油脂組成物。

【請求項2】 リパーゼの存在下、高純度高度不飽和脂肪酸あるいはそのアルコールエステルと過剰量のグリセリンとの反応によって生成したものである請求項1の水和性を高めた高度不飽和脂肪酸含有油脂組成物。

【請求項3】 減圧条件下での反応によって生成したものである請求項2の水和性を高めた高度不飽和脂肪酸含有油脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業の属する技術分野】本発明は、水和性を高めた部分グリセリドを主体とした高度不飽和脂肪酸含有油脂組成物に関する。本発明において、高度不飽和脂肪酸（以下「PUFA」と略称することもある。）は、エイコサペンタエン酸（以下「EPA」と略称することもある。）やドコサヘキサエン酸（以下「DHA」と略称することもある。）などの1分子あたり18個以上の炭素原子と3個以上の二重結合を有する脂肪酸を意味する。また、本発明において、部分グリセリドはモノグリセリドやジグリセリドのように、グリセリン1分子に1または2分子の脂肪酸がエステル結合したものを意味する。

【0002】

【従来の技術】近年EPAやDHAに代表されるPUFAの生理作用が明らかにされるのに伴い、食品や医療品などにもこれらPUFAが広く利用されるようになった。しかし、一般にPUFAは天然ではトリグリセリド中に存在しているため水に対する親和性が低く、そのままでは食品に幅広く応用することができないという問題があった。

【0003】この問題は乳化剤を併用することによってある程度解決することができるが、PUFA自体に乳化性を付与することができれば、十分な効果を発揮するだけの量のPUFAを食品などに添加する上で極めて有利である。

【0004】このような考えに基づいた油脂として「部分グリセリド含有油脂」という考え方がある。これは部分グリセリド、特にモノグリセリドが乳化剤としての性質を有することから、PUFA含有油脂に対してリパーゼなどで加水分解反応あるいはグリセロリシス反応を行い、部分グリセリドを生成することによって油脂自体に乳化性を付与するものである。このような報告例として特開平8-60181（加水分解反応）や特開平8-214892（グリセロリシス反応）がある。しかしこれらの方法では原料油を構成脂肪酸まで分解しないため、例えば前者ではDHA濃度60%強までしか濃縮されなかった。また後者の方法では原料と比較して基本的にP

PUFAの濃縮が無いなど、PUFAの含有量の点で問題があった。

【0005】PUFAの濃縮については、ウィンタリングやリパーゼによる加水分解法など種々の方法が盛んに研究されてきた。しかし、例えばウィンタリングではDHA濃度35%程度が限界とされているなど、特定のPUFAを非常に高い濃度で含有する油脂を得るには問題があった。

【0006】一方、PUFA含有油脂を構成脂肪酸にまで分解した場合には、超臨界流体抽出法、尿素付加法、分子蒸留法、クロマトグラフ法などにより比較的容易に高度な濃縮が可能であることが知られている。このようにして濃縮されたPUFAとグリセリンからリパーゼの存在下、油脂を調製した例として長田ら〔日本水産学会誌、57、119-125（1991）〕の報告や、特開平5-95792などがある。これらの方法によれば非常に高濃度にPUFAを含有した油脂を得ることが可能であり、しかもリパーゼを用いると常温常圧で反応が進行するため、熱などによって酸化しやすいPUFAに適用しても品質の高い油脂を得ることが期待できる。しかし、前者の方法は合成効率が低く、未反応の脂肪酸が20～30%存在した。また後者の方法で得られる油脂は高純度のトリグリセリドなので、その構造上水に対する親和性は期待できなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は高度不飽和脂肪酸を高濃度に含有し、なおかつ水に対する親和性を有する油脂を提供することを目的とする。本発明は、例えば透明性の高い飲料の用途に供するのに適した、水和性を高め非常に高濃度にPUFAを含有した油脂を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、高純度原料由来の、部分グリセリド（モノグリセリドおよびジグリセリド）の合計がトリグリセリドより多いグリセリド組成をもつことを特徴とする水和性を高めた高度不飽和脂肪酸含有油脂組成物を要旨としている。本発明の水和性を高めた高度不飽和脂肪酸含有油脂組成物は、リパーゼの存在下、高度不飽和脂肪酸あるいはそのアルコールエステルに対して過剰量のグリセリンを添加して反応を行うことによって製造することができる。

【0009】また、本反応における高度不飽和脂肪酸あるいはそのアルコールエステルは、公知の濃縮方法、例えば超臨界流体抽出法、尿素付加法、分子蒸留法、クロマトグラフ法などにより高度に濃縮されたものでも反応を進行させることができる。さらにまた、本反応では高度不飽和脂肪酸あるいはそのアルコールエステルとグリセリンの反応によって、部分グリセリドを主体とした油脂が生成する。その際、水あるいはアルコールが副産物として生じるが、これら副産物は逆反応の基質となり、

反応の進行を妨げることがある。このとき、反応系を減圧条件下に置くことによって反応がより進行し、目的とする油脂を効率的に得ることができる。

【0010】すなわち本発明は、リパーゼの存在下、必要により減圧条件下で、高純度の高度不飽和脂肪酸あるいはそのアルコールエステルと過剰量のグリセリンとを反応させることによって生成した、部分グリセリド（モノグリセリドおよびジグリセリド）の合計がトリグリセリドより多いグリセリド組成をもつことを特徴とする水和性を高めた高度不飽和脂肪酸含有油脂組成物を要旨としている。

【0011】すなわち本発明の水和性を高めた高度不飽和脂肪酸含有油脂組成物は、リパーゼの存在下、高度に濃縮された高度不飽和脂肪酸あるいはそのアルコールエステルと過剰量のグリセリンとの反応によって生成することを特徴とする、グリセリドのうち部分グリセリドの合計がトリグリセリドより多いことを特徴とする高度不飽和脂肪酸含有油脂組成物の製造方法である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いる高度不飽和脂肪酸あるいはそのアルコールエステルは、アラキドン酸（C20:4ω6）、EPA（C20:5ω3）、DHA（C22:6ω3）などのPUFAを含有するものであればどのようなものでも良い。このようなPUFAはイワシ、マグロなどの魚類や、甲殻類などの海産動物、ある種の微生物が生産することが知られている。例えばマグロ油ではパルミチン酸14.6%、オレイン酸17.2%に対して、DHA22.0%と大量に含まれていることが知られている。

【0013】PUFAは天然ではトリグリセリドとして存在するため、本発明に使用するには構成脂肪酸まで分解し、遊離脂肪酸あるいはそのアルコールエステルに変換する必要がある。遊離脂肪酸は公知の方法、すなわちケン化やリパーゼによる加水分解などによって容易に得ることができる。また、脂肪酸のアルコールエステルも公知の方法、すなわちアルコールシス反応によって容易に得ることができる。このとき用いるアルコールは一価のアルコールならどのようなものでも良いが、用途に応じて選択することもできる。例えば食品として利用する場合にはエタノールを選択することが望ましい。

【0014】本発明においては、出発原料が高度不飽和脂肪酸あるいはそのアルコールエステルの形であるため、40%以上の任意の濃度に、好ましくは60%以上の任意の濃度に公知の濃縮法で精製することができる。すなわち、上記のようにして得た遊離脂肪酸あるいはそのアルコールエステルは、超臨界流体抽出法、尿素付加法、分子蒸留法、クロマトグラフ法などの公知の濃縮法によって、任意の濃度に精製して本発明に使用することができる。例えばDHAであれば、加水分解法によるD

HA濃縮の限界である約60%を超えた高濃度に濃縮することも可能であるし、必要に応じて90%以上の高純度まで精製してもよい。例えば、透明飲料などのように多量の油脂を添加できない食品に利用する場合は、高純度に精製した原料の利用が望ましい。

【0015】本発明に用いるグリセリンは市販されていて容易に入手できるものを利用することができる。

【0016】本発明に用いるリパーゼは、高度不飽和脂肪酸あるいはそのアルコールエステルとグリセリンの反応を触媒してグリセリドを生成するものであればどのようなものでもよいが、*Pseudomonas* sp. や *Chromobacterium viscosum*, *Rhizopus delemar* などの微生物に由来するリパーゼが好ましい例として例示される。これらはいずれも市販されていて容易に入手可能である。これらのリパーゼは必要に応じてセライトや炭酸カルシウム、イオン交換樹脂などの担体に固定化して利用することができる。

【0017】リパーゼの添加量は、高度不飽和脂肪酸あるいはそのアルコールエステル1モルに対して1万ユニット以上、望ましくは50万ユニット以上添加する。リパーゼ反応はリパーゼが失活しない温度において進行する。この温度はリパーゼの種類や固定化の有無によって変化するので一概には言えないが、利用するリパーゼに応じて適宜選択すればよい。例えば、*Pseudomonas* sp. リパーゼを炭酸カルシウムに固定化したリパーゼを用いた場合には25℃前後が適している。

【0018】本発明における高度不飽和脂肪酸あるいはそのアルコールエステルに対するグリセリンの量比は、グリセリンが過剰になるように加えなければならない、モル比で30倍以上添加することが望ましい。

【0019】上記の方法によって得られた油脂中に存在する未反応のグリセリンや脂肪酸は公知の方法、例えばアルカリ脱酸、水蒸気蒸留、溶剤抽出、イオン交換樹脂などの方法で除去することができる。このようにしてグリセリド部を分取することによって、上記の目的を達成した油脂を得ることができる。

【0020】なお、脂質組成の分析は次のようにして行うことができる。すなわち、反応物からグリセリンや遊離脂肪酸を除去した後にクロマトドールSIII（ヤترون製）にスポットし、ヘキサン/ジエチルエーテル/酢酸（87:13:0.2）で1回目の展開を行う。この条件では部分グリセリドは原点からあまり動かないが、アルコールエステルとトリグリセリドは分離する。イアトロスキャン（ヤترون製）によってアルコールエステルとトリグリセリドのピークのみ分析したのち、クロロホルム/アセトン（98:2）で2回目の展開を行うと、部分グリセリドは1, 3-ジグリセリド、1, 2-ジグリセリド、2-モノグリセリド、1-モノグリセリドの順で分離するので、これを分析する。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、これらの実施例によって本発明はなんら限定されるものではない。

【0022】実施例1

純度90%以上のDHAエチルエステル（以下、「DHA-EE」と略称する。）とグリセリンをモル比1:50で混合し、ここに炭酸カルシウムに固定化した *Pseudomonas* sp. 由来リパーゼを加えた。固定化リパーゼはDHA-EE 0.001モルに対して4 10 000ユニットを添加した。固定化リパーゼはリパーゼ

の水溶液を炭酸カルシウムの微粉末と室温で約1時間混合、ろ過後、残渣を冷アセトンで洗浄し、減圧乾燥して調製した。

【0023】真空ポンプで反応系を吸引することによって真空度を5mmHg以下に保ちながら、25℃において300rpmで攪拌を行った。10時間後に得られた反応物から固定化リパーゼを除去して、反応産物を得た。反応産物の組成の分析結果を表1に示した。

【0024】

【表1】

	真空度 (mmHg)	DHA-EE (%)	TG (%)	1,3-DG (%)	1,2-DG (%)	MG (%)	FFA (%)	水 (%)	エタノール (%)
実施例1	5	2.7	44.93	26.35	7.42	16.68	0.47	1.42	0.03
比較例1	760	60.56	14.92	13.21	3.15	4.14	1.02	3.00	-
比較例2	7	37.24	28.35	16.08	5.14	8.85	1.07	3.03	0.24

DHA-EE ドコサヘキサエン酸エチルエステル

TG トリグリセリド

DG ジグリセリド

MG モノグリセリド

FFA 遊離脂肪酸

【0025】このように、真空度5mmHg以下の減圧条件を保ち、生成するエタノールを除去することによって、原料のDHA-EEのほとんどがグリセリンと反応してグリセリドを生成した。また、部分グリセリドの合計(50.45%)はトリグリセリド(44.93%)よりも多かった。

【0026】比較例1

減圧しない(真空度760mmHg)こと以外は実施例1と同じ条件で反応を行った。この反応によって得られた反応産物の組成の分析結果を表1に示した。このように、減圧しない場合には反応性が著しく低下し、原料DHA-EEが約6割も未反応だった。

【0027】比較例2

真空度7mmHgであること以外は実施例1と同じ条件で反応を行った。この反応によって得られた反応産物の組成の分析結果を表1に示した。このように、減圧を行うことによって比較例1よりも反応性は向上したものの、実施例1と比較して真空度が低いため、原料DHA-EEが約4割も未反応だった。

【0028】実施例2

DHA-EEとグリセリンのモル比を1:30から1:75に変化させた以外は実施例1と同様の条件で24時間反応を行った。得られた反応産物の脂質組成を表2に示した。

【0029】

【表2】

DHA-EE:G	DHA-EE (%)	TG (%)	1,3-DG (%)	1,2-DG (%)	MG (%)	FFA (%)
1:30	19.73	42.35	22.41	6.09	8.87	0.55
1:35	2.78	45.24	28.48	9.47	12.95	1.08
1:50	0.98	45.35	27.55	8.15	17.54	0.43
1:75	0.95	48.27	23.51	8.11	18.59	0.57

G グリセリン

DHA-EE ドコサヘキサエン酸エチルエステル

TG トリグリセリド

DG ジグリセリド

MG モノグリセリド

FFA 遊離脂肪酸

【0030】このように、グリセリンをDHA-EEに対してモル比で30倍を超えて添加すると反応が効率的に進行し、ほとんどすべてのDHA-EEがグリセリンと反応してグリセリドを生成した。

【0031】

【発明の効果】高度不飽和脂肪酸を高濃度に含有し、なおかつ水に対する親和性を有する油脂を提供することができる。透明性の高い飲料などの用途に供することができる、水和性を高め非常に高濃度にPUFAを含有した油脂を提供することができる。

20

フロントページの続き

(72)発明者 土居崎 信滋
東京都八王子市北野町559-6 日本水産
株式会社中央研究所内

(72)発明者 清水 延寿
東京都八王子市北野町559-6 日本水産
株式会社中央研究所内